



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re application of: Jin-Young LEE, *et al.*

Art Unit: TBD

Appl. No.: 10/617,811

Examiner: TBD

Filed: July 14, 2003

Atty. Docket: 6161.0078.US

For: **A LITHIUM SECONDARY BATTERY  
AND A METHOD FOR PREPARING THE  
SAME**

**Claim For Priority Under 35 U.S.C. § 119 In Utility Application**

Commissioner for Patents  
Alexandria, VA 22313

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed to the following priority document(s), filed in a foreign country within twelve (12) months prior to the filing of the above-referenced United States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No.	Filing Date
KOREA	10-2002-0041169	July 15, 2002

A certified copy of Korean Patent Application No. 10-2002-0041169 is submitted herewith. Prompt acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,

*Maryam M. Ipakchi*

Maryam M. Ipakchi  
Reg. No. 51,835

Hae-Chan Park,  
Reg. No. 50,114

Date: August 28, 2003

McGuireWoods LLP  
1750 Tysons Boulevard, Suite 1800  
McLean, VA 22102  
Telephone No. 703-712-5365  
Facsimile No. 703-712-5280

# 대한민국 특허청

## KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0041169  
Application Number

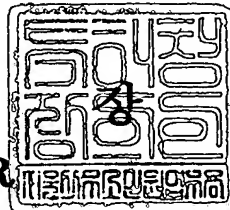
출원년월일 : 2002년 07월 15일  
Date of Application JUL 15, 2002

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003      년      06      월      20      일

특      허      청  
COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.07.15
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	A LITHIUM SECONDARY BATTERY AND A METHOD FOR PREPARING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이진영
【성명의 영문표기】	LEE, JIN YOUNG
【주민등록번호】	720511-2042112
【우편번호】	442-740
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을아파트 주공아파트 147동 201 호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	18 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	15 항 589,000 원
【합계】	618,000 원

출력 일자: 2003/6/21

1020020041169

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상기 리튬 이차 전지는 a) 양극 활물질로서 리튬 이온의 가역적인 탈삽입이 가능한 화합물로 이루어지는 양극; b) 음극 활물질로서 리튬 이온의 가역적인 탈삽입이 가능한 물질로 이루어지는 음극; c) 상기 양극과 음극사이에 존재하는 세퍼레이터; 및 d) 비수성 유기용매, 리튬염, 및 P=O 결합을 가지는 선형 고분자를 포함하는 전해질로 이루어진다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

리튬전지, 전해질, 스웰링, 선형 고분자, 세퍼레이터

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지 및 그 제조방법 {A LITHIUM SECONDARY BATTERY AND A METHOD FOR PREPARING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 각형 리튬 이차 전지의 단면도.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<2> [산업상 이용 분야]

<3> 본 발명은 리튬 이차 전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 스웰링 특성이 우수한 리튬 이차 전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<4> [종래 기술]

<5> 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다. 현재 상업화되어 사용 중인 리튬 이차 전지는 평균 방전 전위가 3.7V, 즉 4V대의 전지로서 3C라 일컬어지는 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다.

<6> 전지의 용량, 성능 특성의 개선과 함께 과충전 특성과 같은 안전성을 향상시키기 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 전지가 과충전되면 충전상태에 따라 양극에서는 리튬

이 과잉 석출되고, 음극에서는 리튬이 과잉 삽입되어 양극 및 음극이 열적으로 불안정해져 전해질의 유기용매가 분해되는 등 급격한 발열반응이 일어나고, 또한 열폭주 현상이 발생하여 전지의 안전성에 심각한 문제점이 발생한다.

<7> 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 전해질 중에 레독스 셔틀(redox shuttle) 첨가제로서 방향족 화합물을 첨가하는 방법이 이용되고 있다. 예를 들어 미국특허 제5,709,968호는 2,4-디플루오로아니솔(2,4-difluoroanisole)과 같은 벤젠 화합물을 첨가하여 과충전 전류 및 이로 인한 열폭주 현상을 방지할 수 있는 비수계 리튬 이온 전지를 개시하고 있다. 미국 특허 제5,879,834호에는 바이페닐(biphenyl), 3-클로로티오펜(3-chlorothiophene), 퓨란 등의 방향족 화합물을 소량 첨가하여 비정상적인 과전압 상태에서 전기화학적으로 중합되어 내부저항을 증가시킴으로써 전지의 안전성을 향상시키기 위한 방법이 기재되어 있다. 이들 레독스 셔틀 첨가제들은 산화발열 반응에 의해 발생하는 열에 의해 전지 내부 온도를 조기에 상승시켜 세퍼레이터의 기공을 빠르고 균일하게 차단(shut-down)시킴으로써 과충전 반응을 억제하는 작용을 한다. 또한 과충전시 정극 표면에서 첨가제의 중합반응이 과충전 전류를 소비하여 전지를 보호하는 기능도 한다.

<8> 그러나 첨가제의 중합반응으로는 과충전 전류를 충분히 제거할 수 없고 산화반응에 의한 분해로 가스가 다량 발생하여 전지의 스웰링(swelling) 현상이 심화되는 등 상기와 같은 레독스 셔틀 첨가제로 전지의 안전성을 개선하는 데에는 한계가 있다. 상기 스웰링 현상은 전지가 특정 방향으로 부풀어오르는 등 특정면의 중심부가 변형되는 현상을 의미한다. 또한 이들 첨가제들은 전지의 고온 특성이나 수명 특성 등 전지의 전기화학적 특성에 나쁜 영향을 주는 문제점이 있다.

- <9> 스웰링 현상을 해결하기 위한 방법으로 일정 수준 이상의 전지의 내압 상승시 내부의 가스를 분출시키기 위한 벤트 또는 전류 차단기(current breaker)를 장착하여 이차 전지의 안전성을 개선하는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 내압 상승으로 인하여 오작동의 위험까지 야기시키는 문제점이 있다.
- <10> 이밖에도 전지의 스웰링 특성을 향상시키기 위하여 극판을 100 내지 200℃의 범위에서 열처리한 후 상온 냉각하는 방법이 알려져 있다(특허출원 제1999-10904호).

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <11> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 스웰링 특성이 우수한 리튬 이차 전지 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

**【발명의 구성 및 작용】**

- <12> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 바람직한 제1 구체예에 따르면, a) 양극 활물질로서 리튬 이온의 가역적인 탈삽입이 가능한 화합물로 이루어지는 양극; b) 음극 활물질로서 리튬 이온의 가역적인 탈삽입이 가능한 물질로 이루어지는 음극; c) 상기 양극과 음극사이에 존재하는 세퍼레이터; 및 d) 비수성 유기용매, 리튬염, 및 P=O 결합을 가지는 선형 고분자를 포함하는 전해질로 이루어지는 스웰링 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <13> 본 발명의 바람직한 제2 구체예에 따르면, 리튬염; 비수성 유기용매; 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물; 및 중합개시제를 포함하는 비수성 전해질을 양극과 음극 사이에 주입하여 전지를 제조하는 단계; 및



- <14>       상기 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물을 반응시켜 P=O 결합을 가지는 선형 고분자를 형성하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법을 제공한다.
- <15>       이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <16>       일반적인 비수계 리튬 이차 전지(1)의 구조는 도 1에 도시된 바와 같다. 상기 전지는 리티에이티드 인터칼레이션 화합물을 기재에 코팅하여 양극(2) 및 음극(4)으로 사용하고 양극(2)과 음극(4) 사이에 세퍼레이터(6)를 삽입하여 이를 권취하여 전극조립체(8)를 형성한 다음 케이스(10)에 넣어 제조된다. 상기 전지의 상부는 캡 플레이트(12)와 가스켓(14)으로 밀봉한다. 상기 캡 플레이트(12)에는 전지의 과압 형성을 방지하는 안전밸브(safety vent; 16)가 설치될 수 있다. 상기 양극(2) 및 음극(4)에 각각 양극 탭(18)과 음극 탭(20)을 설치하고 절연체(22, 24)는 전지의 내부 단락을 방지하기 위하여 삽입된다. 전지를 밀봉하기 전에 전해질(26)을 주입한다. 주입된 전해질(26)은 세퍼레이터(6)에 함침된다.
- <17>       본 발명의 리튬 이차 전지는 a) 양극 활물질로서 리튬 이온의 가역적인 탈삽입이 가능한 화합물로 이루어지는 양극; b) 음극 활물질로서 리튬 이온의 가역적인 탈삽입이 가능한 물질로 이루어지는 음극; c) 상기 양극과 음극사이에 존재하는 세퍼레이터; 및 d) 비수성 유기용매, 리튬염, 및 P=O 결합을 가지는 선형 고분자를 포함하는 전해질로 이루어진다.
- <18>       상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물), 또는 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질 등이 사용될 수 있다. 이들 물질의 구체적인 예로 LiMn

$\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  등과 같은 복합 금속 산화물,  $\text{TiS}$ ,  $\text{MoS}$  등 설파이드 화합물, 유기 디설파이드 화합물이나 유기 폴리설파이드 화합물 등이 있다.

<19> 상기 음극 활물질로는 리튬 금속, 또는 리튬의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 탄소재 물질이 사용된다. 예를 들면, 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소섬유, 비정질탄소 등을 들 수 있다. 또한 이밖에, 종래부터 리튬 전지의 양극 또는 음극으로 사용되고 있는 물질들이 사용될 수 있음은 물론이다.

<20> 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터 또는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터를 사용할 수 있다.

<21> 본 발명의 전해질은 비수성 유기용매, 리튬염, 및  $\text{P}=\text{O}$  결합을 가지는 선형 고분자로 이루어진다.

<22> 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르는 n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있다.

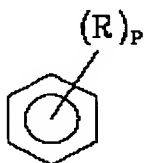
<23> 상기 비수성 유기용매중 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와

사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

<24> 또한 본 발명의 전해질은 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

<25> [화학식 1]

<26>



<27> (상기 식에서 R은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 p는 0 내지 6의 정수이다.)

<28> 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 등이 있다. 방향족 탄화수소계 유기용매를 포함하는 전해질에서 카보네이트계 용매/방향족 탄화수소계 용매의 부피비가 1:1 내지 30:1인 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

<29> 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

- <30> 상기 리튬염으로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiGaCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서,  $x$  및  $y$ 는 자연수임),  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ , 및  $\text{LiI}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 혼합시켜 사용가능하다.
- <31> 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위 내에서 사용하는 것이 더 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.
- <32> 상기  $\text{P=O}$  결합을 가지는 선형 고분자는 전지의 고온에서의 스웰링 특성을 개선시킬 수 있고 고분자내에  $\text{P=O}$  결합을 가지고 있어 전지의 난연성능을 개선시켜, 결과적으로 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.
- <33> 상기  $\text{P=O}$  결합을 가지는 선형 고분자는 중합가능한 관능기로 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물을 중합시켜 형성된다. 상기 불포화 탄화수소기는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 알키닐기 등이 바람직하며, 이중 비닐기, 실릴기(silyl), 실록시기(siloxy)등이 바람직하다. 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물의 구체적인 예로는 디에틸 비닐 포스포네이트, 디메틸 비닐 포스포네이트, 디프로필 비닐 포스포네이트, 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 포스페이트(ethylene glycol methacrylate phosphate;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ ), 알릴 디에틸 포스포노아세테이트(allyl diethylphosphonoacetate;  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 트리에틸 3-메틸-4-포스포노크로토네이트(triethyl 3-methyl-4-phosphonocrotonate;  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCO}$

$2C_2H_5$ ), 알릴 테트라 이소프로필포스포로디아미다이트(allyl tetraisopropylphosphorodiamidite;  $[(CH_3)_2CH]_2N)_2POCH_2CH=CH_2$ ) 등이 있다.

- <34>      상기 P=O 결합을 가지는 선형 고분자는 전해질 총량을 기준으로 0.005 내지 5 중량%로 존재하는 것이 바람직하다. P=O 결합을 가지는 선형고분자가 0.005 중량%보다 적으면 선형 고분자 첨가 효과를 보기가 어려우며, 5 중량%보다 많을 때에는 전지의 용량이 저하되고, 기타 제반 전지 성능도 저하될 수 있어 바람직하지 않다.
- <35>      상기 P=O 결합을 가지는 선형 고분자는 전지의 스웰링 특성을 향상시킬 뿐 아니라 전극 표면에 피막 형성에도 도움을 준다. 전극 표면에 형성된 유기질 피막은 충방전중 리튬 이온의 부반응을 억제하여 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지되도록 한다.
- <36>      본 발명의 리튬 이차 전지는 양극과 음극 사이에 다공성 절연 수지로 된 세퍼레이터를 삽입하고 이를 와인딩(winding)하거나 스택킹(stack)하여 전극 조립체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 전해질을 주입하여 조립된다.
- <37>      상기 양극으로는 양극활물질, 바인더 및 도전제를 혼합하고, 이들을 금속호일 또는 금속망으로 이루어진 집전체에 도포하여 시트상으로 성형한 것을 사용하고, 상기 음극으로는 음극 활물질, 바인더, 및 필요에 따라 도전제를 혼합하고, 이들을 금속호일 또는 금속망으로 이루어진 집전체에 도포하여 시트상으로 성형한 것을 사용한다.
- <38>      본 발명의 바람직한 제2 구체예에 따르면, 상기 양극과 음극 사이에 리튬염; 비수성 유기용매; 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물; 및 중합개시제를 포함하는 비수성 전해질을 주입하여 전지를 제조한 다음 상기 전지를 상온(약 20℃)에서 방치하거나 열처리함으로써 상기 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물을

반응시켜 P=O 결합을 가지는 선형 고분자를 형성하는 공정을 거쳐 리튬 이차 전지를 제조한다.

<39> 상기 열처리 공정은 40 내지 90℃, 바람직하게는 40 내지 80℃에서 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 열처리 공정에 의하여 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물이 중합되어 P=O 결합을 가지는 선형 고분자를 더 효율적으로 형성할 수 있다.

<40> 상기 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물의 중합반응에 관여하는 중합개시제로는 아조이소부티로니트릴(AIBN), 벤조페논(BPO), 퍼옥사이드계열의 개시제인 디라우로일 퍼옥사이드(dilauroyl peroxide), 디(4-tert-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트(Di(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate), t-아밀퍼옥실 2-에틸 헥사노에이트(t-amyl peroxy 2-ethyl hexanoate) 등이 사용가능하다. 상기 중합개시제의 함량은 포스포네이트 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 사용되는 것이 바람직하다. 중합개시제의 함량이 0.1 중량부보다 작으면, 전극 표면에 효과적인 피막이 생기기 어려우며, 10 중량부보다 크면 개시제 자체 분해로 인한 가스발생이 문제시 될 것으로 생각된다.

<41> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<42> (실시예 1)

<43> 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):프로필렌 카보네이트(PC):플루오로벤젠(FB)을 30:55:5:10의 부피비로 혼합한 유기용매에 1.3M LiPF<sub>6</sub>를 첨가한 다음, 디

에틸 비닐 포스포네이트 0.5 중량%와 디에틸 비닐 포스포네이트 100 중량부를 기준으로 이소부티로니트릴 1 중량부를 첨가하여 전해질 조성물을 제조하였다.

<44> 양극 활물질인  $\text{LiCoO}_2$ (평균입경:  $10\mu\text{m}$ ), 도전제(수퍼 P) 및 바인더(PVDF)를 94:3:3의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 호일 위에 도포하고 건조한 후 롤 프레스로 압연하여 폭 4.9cm이고 두께가  $113\mu\text{m}$ 인 양극 극판을 제조하였다. 음극 활물질인 메조카본 파이버(MCF:petoca사), 옥살산 및 바인더(PVDF)를 89.8:0.2:10의 중량비로 NMP에 녹여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 구리 집전체에 도포하고 건조한 후 롤 프레스로 압연하여 폭 5.1cm이고 두께가  $117\mu\text{m}$ 인 음극 극판을 제조하였다. 상기 양극 극판 및 음극 극판의 사이에 폴리에틸렌(PE) 다공성 필름(폭: 5.3cm, 두께:  $18\mu\text{m}$ )으로 만든 세퍼레이터를 삽입하여 제조된 전극 조립체를 각형 전지 케이스에 넣고 상기 전해질 조성물 5.6g을 주입한 후 24시간 방치하여 P=0 함유 선형 고분자가 형성되도록 하였다.

<45> (실시예 2)

<46> 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):프로필렌 카보네이트(PC):플루오로벤젠(FB)을 30:55:5:10의 부피비로 혼합한 유기용매에 1.3M  $\text{LiPF}_6$ 를 첨가한 다음, 디에틸 비닐 포스포네이트 0.5 중량%와 디에틸 비닐 포스포네이트를 기준으로 이소부티로니트릴 2.7 중량부를 첨가하여 전해질 조성물을 제조하였다.

<47> 상기 실시예 1에서 제조된 양극 극판 및 음극 극판의 사이에 폴리에틸렌(PE) 다공성 필름(폭: 5.3cm, 두께:  $18\mu\text{m}$ )으로 만든 세퍼레이터를 삽입하여 제조된 전극 조립체를 각형 전지 케이스에 넣고, 상기 전해질 조성물 2.2 g을 주입하여 전지를 조립하였다.

조립된 전지를 75℃ 오븐에서 4시간 방치하여 디에틸 비닐 포스포네이트가 반응하여 P=O 함유 선형 고분자를 형성하도록 하였다.

<48> (비교예 1)

<49> 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):프로필렌 카보네이트(PC):플루오로벤젠(FB)을 30:55:5:10의 부피비로 혼합한 유기용매에 1.3M LiPF<sub>6</sub>를 첨가한 용액을 전해질 조성물로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 각형의 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

<50> 상기 실시예 및 비교예의 스웰링 특성을 평가하기 위하여 실시예 1, 2 및 비교예 1의 각형 전지 각각 3개에 대하여 0 V 내지 4.2 V의 전압 범위에서 0.2C로 충방전을 실시하여 화성(formation)을 실시하였다. 0.5C로 표준 충전한 상태에서 90℃의 고온 챔버 안에 4시간 및 48시간 동안 방치한 후 전지의 가장 두꺼운 부분을 측정하여 평균치를 산출하였다. 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

<51> 【표 1】

평가항목		실시예 1	실시예 2	비교예 1
전지의 두께 (mm)	초기	3.84	3.83	3.83
	4시간 후	4.78	4.27	5.11
	48시간 후	7.81	6.90	9.87

<52> 상기 표 1에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1 및 2에 따른 전지의 스웰링 특성이 비교예 1에 비하여 우수한 것으로 나타났다.

#### 【발명의 효과】

<53> 본 발명의 리튬 이차 전지는 스웰링 특성이 우수하며 난연특성이 우수하여 기존의 전지에 비하여 안전성이 획기적으로 개선되었다.



1020020041169

출력 일자: 2003/6/21

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

- a) 양극 활물질로서 리튬 이온의 가역적인 탈삽입이 가능한 화합물로 이루어지는 양극;
- b) 음극 활물질로서 리튬 이온의 가역적인 탈삽입이 가능한 물질로 이루어지는 음극;
- c) 상기 양극과 음극사이에 존재하는 세퍼레이터; 및
- d) 비수성 유기용매, 리튬염, 및 P=O 결합을 가지는 선형 고분자를 포함하는 전해질로 이루어지는 리튬 이차 전지.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지.

**【청구항 3】**

제2항에 있어서, 상기 카보네이트는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지.

**【청구항 4】**

제2항에 있어서, 상기 카보네이트는 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트의 혼합용매인 리튬 이차 전지.

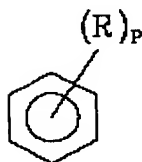
## 【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매의 혼합용매인 리튬 이차 전지.

## 【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 하기 화학식 1의 방향족 화합물인 리튬 이차 전지.

[ 화학식 1 ]



(상기 식에서 R은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 p는 0 내지 6의 정수이다.)

## 【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지.

## 【청구항 8】

제5항에 있어서, 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합되는 것인 리튬 이차 전지.

## 【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 상기 리튬염으로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiGaCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서,  $x$  및  $y$ 는 자연수임),  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ , 및  $\text{LiI}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 리튬 이차 전지.

## 【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 리튬염은 0.6 내지 2.0M의 농도로 사용되는 리튬 이차 전지.

## 【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기  $\text{P=O}$  결합을 가지는 선형 고분자는 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물을 중합시켜 형성되는 것인 리튬 이차 전지.

## 【청구항 12】

제11항에 있어서, 상기 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물은 디에틸 비닐 포스포네이트, 디메틸 비닐 포스포네이트, 디프로필 비닐 포스포네이트, 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 포스페이트(ethylene glycol methacrylate phosphate;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ ), 알릴 디에틸 포스포노아세테이트(allyl diethylphosphonoacetate;  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 트리에틸 3-메틸-4-포스포노 크로토네이트(triethyl 3-methyl-4-phosphonocrotonate;  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 및 알릴 테트라 이소프로필포스포로디아미다이트(allyl tetraisopropylphosphorodiamidite;  $[[\text{CH}_3]_2\text{CH}]_2\text{N}]_2\text{POCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ )로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 리튬 이차 전지.

**【청구항 13】**

제1항에 있어서, 상기  $P=0$  결합을 가지는 선형 고분자의 함량은 전해질 총량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%인 리튬 이차 전지.

**【청구항 14】**

리튬염; 비수성 유기용매; 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물; 및 중합개시제를 포함하는 비수성 전해질을 양극과 음극 사이에 주입하여 전지를 제조하는 단계; 및

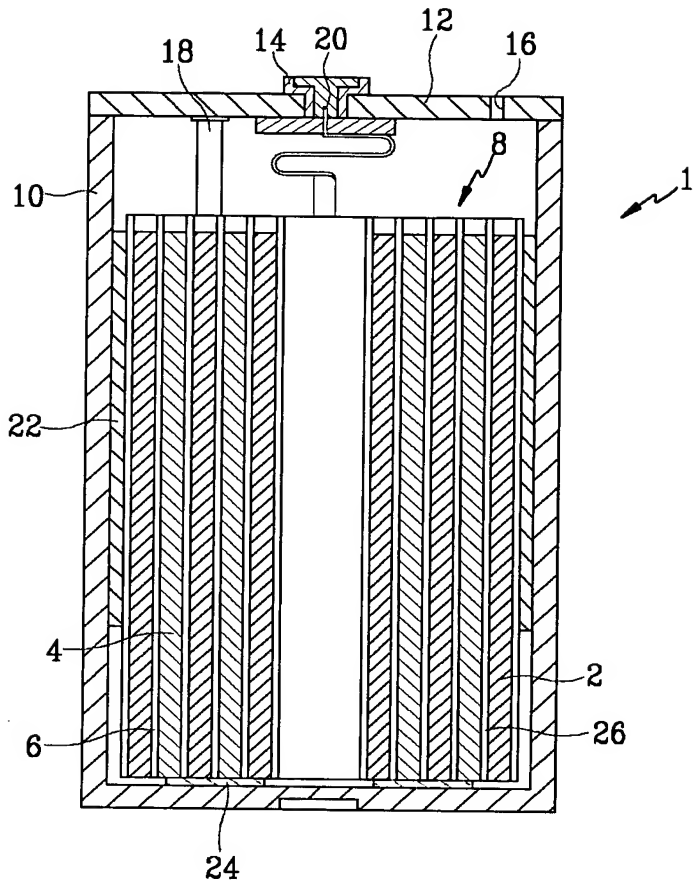
상기 불포화 탄화수소기를 포함하는 포스포네이트 화합물을 반응시켜  $P=0$  결합을 가지는 선형 고분자를 형성하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법.

**【청구항 15】**

제14항에 있어서, 전지를 제조한 다음 열처리하는 단계를 더 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법.

【도면】

【도 1】





Creation date: 09-16-2003  
Indexing Officer: ATANTU - AFEWORK TANTU  
Team: OIPEScanning  
Dossier: 10615798

Legal Date: 08-28-2003

No.	Doccode	Number of pages
1	FRPR	43

Total number of pages: 43

Remarks:

Order of re-scan issued on .....